

**Alpha-aluminium oxide and process for its preparation.**

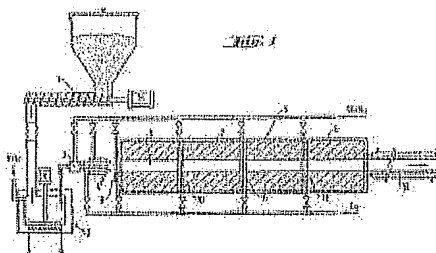
**Patent number:** DE4009299 (A1)  
**Publication date:** 1990-10-25  
**Inventor(s):** SEXTL GERHARD DR [DE]; SWARÓWSKY HERBERT DR [DE]; KOERFER MARTIN [DE]; KLEINSCHMIT PETER DR [DE]; SCHWARZ RUDOLF DR [DE]  
**Applicant(s):** DEGUSSA [DE]  
**Classification:**  
- international: C01F7/30; C09K3/14; H01L21/304; C01F7/00; C09K3/14; H01L21/02; (IPC1-7): C01F7/30; C04B35/10; F23D21/00  
- european: C01F7/30B; C09K3/14B  
**Application number:** DE19904009299 19900323  
**Priority number(s):** DE19904009299 19900323; DE19893912842 19890419

**Also published as:**  
EP0395925 (A1)  
JP3080106 (A)

**Cited documents:**  
DE3739905 (A1)

Abstract not available for DE 4009299 (A1)  
Abstract of correspondent: **EP 0395925 (A1)**

alpha -Alumina having an alpha -alumina content of 20 to 80% by weight, has a specific surface area according to BET (DIN 66 131) of 5 to 40 m<sup>2</sup>/g, primary particles which are present in virtually isolated form and a primary particle distribution of about 20 to 500 nanometres, is prepared pyrogenically by evaporating aluminium trichloride, mixing it with a carrier gas, burning this mixture in an oxygen/combustible gas flame in a fire tube, maintaining a temperature of 1200 to 1500 DEG C in the fire tube or increasing it up to 1700 DEG C and passing the reaction flue gases and the product formed through a cooling zone of known design and separating off the product from the reaction flue gases in a known manner.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift  
①1 DE 4009299 A1

⑤1 Int. Cl. 5:  
C01F 7/30  
F 23 D 21/00  
C 04 B 35/10

②1 Aktenzeichen: P 40 09 299.2  
②2 Anmeldetag: 23. 3. 90  
④3 Offenlegungstag: 25. 10. 90

DE 4009299 A1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1  
19.04.89 DE 39 12 842.3

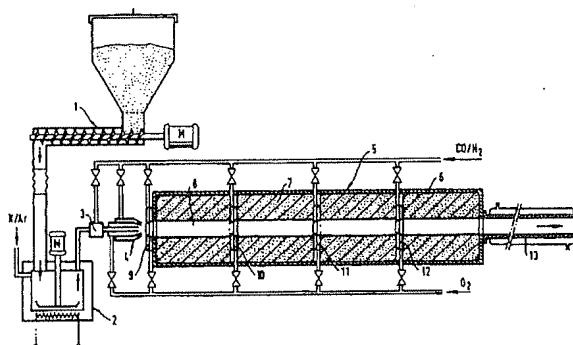
⑦1 Anmelder:  
Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Sextl, Gerhard, Dr., 8752 Geiselbach, DE;  
Swarowsky, Herbert, Dr., 6460 Geinhausen, DE;  
Körfer, Martin; Kleinschmit, Peter, Dr., 6450 Hanau,  
DE; Schwarz, Rudolf, Dr., 8755 Wasserlos, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4  $\alpha$ -Aluminiumoxid und Verfahren zu seiner Herstellung

$\alpha$ -Aluminiumoxid mit einem  $\alpha$ -Aluminiumoxidgehalt von 20 bis 80 Gew.-% mit einer spezifischen Oberfläche nach BET (DIN 66131) von 5 bis 40 m<sup>2</sup>/g, nahezu isoliert vorliegenden Primärteilchen und einer Primärteilchenverteilung von ca. 20 bis 500 Nanometer, wird auf pyrogenem Wege hergestellt, indem man Aluminiumtrichlorid verdampft, mit einem Trägergas vermischt, dieses Gemisch in einer Sauerstoff/Brenngas-Flamme in ein Flammrohr verbrennt, in dem Flammrohr eine Temperatur von 1200 bis 1500° C einhält oder bis auf 1700° C erhöht und die Reaktionsabgase und das entstandene Produkt durch eine Kühlstrecke bekannter Bauart hindurchleitet und das Produkt auf bekannte Weise von den Reaktionsabgasen abtrennt.



DE 4009299 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft  $\alpha$ -Aluminiumoxid sowie das Verfahren zu seiner Herstellung.

$\alpha$ -Aluminiumoxid ist ein bekanntes Handelsprodukt. Es weist größere Partikeln mit Durchmessern von mehreren Mikrometern und eine niedrige spezifische Oberfläche von  $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$  auf.

Das bekannte  $\alpha$ -Aluminiumoxid hat den Nachteil, daß es für manche Anwendungszwecke, wie zum Beispiel Polieren von empfindlichen Oberflächen oder elektronischen Verpackungen, zu grobkörnig ist.

In der älteren Anmeldung gemäß DE 38 27 898 wird beschrieben, wie man ein feinteiliges  $\alpha$ -Aluminiumoxid durch thermische Nachbehandlung von  $\gamma$ -Aluminiumoxid herstellen kann.

Eine direkte Synthese von  $\alpha$ -Aluminiumoxid auf pyrogenem Wege ist nicht bekannt.

Gegenstand der Erfindung ist ein  $\alpha$ -Aluminiumoxid, welches gekennzeichnet ist durch einen  $\alpha$ -Aluminiumoxidgehalt von 20 bis 80 Gew.-%, eine spezifische Oberfläche nach BET (DIN 66 131) von 5 bis  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ , nahezu isoliert vorliegenden Primärteilchen und einer Primärteilchenverteilung von ca. 20 bis 500 Nanometer.

Das erfindungsgemäße  $\alpha$ -Aluminiumoxid kann die folgende Zusammensetzung haben:

20 bis 80 Gew.-% kristallines  $\alpha$ -Aluminiumoxid  
10 bis 50 Gew.-% Delta-Aluminiumoxid  
10 bis 30 Gew.-%  $\Theta$ -Aluminiumoxid

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das  $\alpha$ -Aluminiumoxid die Primärteilchenverteilung gemäß Fig. 2 aufweisen.

Das erfindungsgemäße  $\alpha$ -Aluminiumoxid kann aufgrund seiner Teilchenfeinheit als Poliermittel für empfindliche Oberflächen, wie zum Beispiel bei Kontaktlinsen oder bei sogenannten Memory-Discs (Festspeicherplatten) in Computern, eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur pyrogenen Herstellung des  $\alpha$ -Aluminiumoxides mit einem  $\alpha$ -Aluminiumoxidgehalt von 20 bis 80 Gew.-%, mit einer spezifischen Oberfläche nach BET (DIN 66 131) von 5 bis  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ , nahezu isoliert vorliegenden Primärteilchen und einer Primärteilchenverteilung von ca. 20 bis 500 Nanometer, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Aluminiumtrichlorid verdampft, mit einem Inert-Trärgas vermischt, durch ein auf eine Temperatur von über  $250^\circ\text{C}$  beheiztes Rohr leitet, unmittelbar vor einem Brenner mit einem Brenngas in einer Mischkammer vermischt, die Mischung dem Brenner zuführt und in einem Flammrohr verbrennt, dabei in dem Flammrohr eine Temperatur von 1200 bis  $1500^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von 1200 bis  $1300^\circ\text{C}$  einhält oder gegebenenfalls bis auf  $1700^\circ\text{C}$  erhöht, im Anschluß an das Flammrohr die Reaktionsabgase und das entstandene Produkt durch eine Kühlstrecke bekannter Bauart hindurchleitet und das Produkt auf bekannte Weise von den Reaktionsgasen abtrennt.

Eine derartige Kühlstrecke und Abtrennmethode werden bei der pyrogenen Herstellung von Metalloxid bzw. Metalloxiden verwendet (vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, S. 464).

Als Brenngas kann man Wasserstoff oder Kohlenmonoxid einsetzen, wobei Kohlenmonoxid bevorzugt wird.

Als Inertträrgas kann man Stickstoff oder Argon oder andere Edelgase einsetzen.

Als Brenner kann ein System aus drei koaxialen Rohren verwendet werden, durch deren mittleres Rohr das verdampfte Aluminiumtrichlorid im Gemisch mit dem Brenngas geführt wird, während durch das mittlere Rohr Sauerstoff und durch das äußere Rohr weiteres Brenngas geführt wird.

Als Flammrohr kann man ein Stahlrohr verwenden, welches innen mit Aluminiumoxid-Zement ausgegossen ist.

Die Temperatur in dem Flammrohr kann man mittels Nachbrennern, die aus ringförmig in dem Flammrohr angeordneten Düsen bzw. Ringdüsen bestehen, durch die zusätzliches Brenngas eingeführt wird, in dem Bereich von 1200 bis  $1500^\circ\text{C}$  aufrechterhält oder bis auf  $1700^\circ\text{C}$  erhöht.

In dem Flammrohr kann man 1 bis 4 ringförmig angeordnete Düsen oder Ringdüsen anordnen.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß er die direkte Synthese von  $\alpha$ -Aluminiumoxid auf  $\text{AlCl}_3$  mit einer feinen Teilchenverteilung ermöglicht.

Die Primärteilchen des Produktes liegen nahezu isoliert vor und weisen eine Verteilung von ca. 20 bis 500 Nanometer auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. erfindungsgemäß eingesetzte Flammrohr wird in der Zeichnung erläutert.

Gemäß Fig. 1 wird festes Aluminiumtrichlorid über die Dosieranlage 1 der Verdampfungsanlage 2 zugeführt. Das verdampfte Aluminiumtrichlorid wird in der Mischkammer 3 mit dem Brenngas vermischt und in den Brenner 4, der aus drei konzentrisch angeordneten Röhren besteht, geführt. Die Flamme strömt bei der Verbrennung des Gemisches in der durch Sauerstoff und weiteres Brenngas gespeisten Flamme in das Flammrohr 5.

Das Flammrohr 5 besteht aus dem Stahlmantel 6, welches mit Aluminiumoxid-Zement 7 derart ausgegossen ist, daß eine konzentrische Röhre 8 gebildet wird.

In dem Flammrohr 5 sind in vorgegebenen Abständen die Ringdüsen 9, 10, 11 und 12 angeordnet, über die zusätzliches Brenngas in die konzentrische Röhre 8 des Flammrohres 5 eingeleitet wird.

Die Reaktionsabgase sowie das Produkt werden durch die Kühlstrecke 13 geführt.

## Beispiel

In einem Verdampfer werden  $1 \text{ kg/h AlCl}_3$  verdampft und mit  $300 \text{ l/h}$  Stickstoff zum Brenner gefördert. Das  $\text{AlCl}_3$  wird im Brennerkern mit  $2 \text{ m}^3/\text{h}$  Kohlenmonoxid vorgemischt. Im 1. Mantel werden  $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$  Sauerstoff, in

# DE 40 09 299 A1

einem 2. Mantel nochmals 1 m<sup>3</sup>/h Kohlenmonoxid in die Flamme eingespeist. Die Reaktionsflamme brennt in ein Flammrohr gemäß Fig. 1. Durch die Einleitung weiteren Brenngases und Sauerstoffs durch die Ringdüsen 9, 10 und 11 wird das Flammrohr auf einem Temperaturniveau von 1200 bis 1400° C gehalten.

Das Gas-Feststoffgemisch wird in einer Kühlstrecke bekannter Bauart abgekühlt und der Feststoff mittels Filtration oder Zyklon abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 0,38 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pro Stunde. Man erhält ein Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche (DIN 66 131) von 21 m<sup>2</sup>/g und folgender Phasenverteilung:

ca. 70% — α-Aluminiumoxid

ca. 20% — δ-Aluminiumoxid

ca. 10% — θ-Aluminiumoxid

kein gamma- und amorphes Aluminiumoxid

Die Größe der Primärteilchen liegt vorzugsweise im Bereich von 50 bis 200 nm.

Die elektronenmikroskopische Aufnahme (TEM) gemäß Fig. 3 zeigt nahezu ausschließlich isoliert vorliegende, d. h., nicht aggregierte sphärische Primärteilchen. Diese Primärteilchen weisen — gemessen mit dem Cilas-Granulometer — die folgende Teilchengrößenverteilung auf:

Gesamtteilchenzahl (N)	2059
Teilchendurchmesser, Arithm. Mittel (DN)	104,54 (NM)
Teilchendurchmesser, über Oberfl. gemittelt (DA)	146,45 (NM)

## Prozentuale Verteilung

Durchmesser D (NM)	Anzahl N	Anzahl % N %	Summe Anzahl % SN %	Summe Gew.-% SND3 %
29,780	15	0,729	0,729	0,010
40,820	43	2,083	2,817	0,086
51,860	123	5,974	8,791	0,529
62,900	199	9,665	18,456	1,808
73,940	276	13,405	31,860	4,689
84,980	216	10,491	42,351	8,113
96,020	251	12,190	54,541	13,852
107,060	212	10,296	64,837	20,571
118,100	181	8,791	73,628	28,271
129,140	138	6,702	80,330	35,947
140,180	118	5,731	86,061	44,341
151,220	76	3,691	89,752	51,129
162,260	54	2,623	92,375	57,087
173,300	51	2,477	94,852	63,942
184,340	29	1,408	96,260	68,634
195,380	18	0,874	97,135	72,101
206,420	15	0,729	97,863	75,509
217,460	5	0,243	98,106	76,837
228,500	6	0,291	98,397	78,685
239,540	7	0,340	98,737	81,170
250,580	5	0,243	98,980	83,202
261,620	2	0,097	99,077	84,127
272,660	7	0,340	99,417	87,792
283,700	2	0,097	99,514	88,971
294,740	1	0,049	99,563	89,632
305,780	2	0,097	99,660	91,109
316,820	2	0,097	99,757	92,752
327,860	2	0,097	99,854	94,572
338,900	1	0,049	99,903	95,577
405,140	1	0,049	99,951	97,295
471,380	1	0,049	100,000	100,000

## Patentansprüche

1. α-Aluminiumoxid, **gekennzeichnet durch** einen α-Aluminiumoxidgehalt von 20 bis 80 Gew.-%, eine spezifische Oberfläche nach BET (DIN 66 131) von 5 bis 40 m<sup>2</sup>/g, nahezu isoliert vorliegenden Primärteilchen und einer Primärteilchenverteilung von ca. 20 bis 500 Nanometer.
2. Verfahren zur pyrogenen Herstellung von α-Aluminiumoxid mit einem α-Aluminiumoxidgehalt von 20

bis 80 Gew.-%, mit einer spezifischen Oberfläche nach BET (DIN 66 131) von 5 bis 40 m<sup>2</sup>/g, nahezu isoliert vorliegenden Primärteilchen und einer Primärteilchenverteilung von ca. 20 bis 500 Nanometer, dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminiumtrichlorid verdampft, mit einem Inertgas-Trägerstrom vermischt, durch ein auf eine Temperatur von über 250°C beheiztes Rohr leitet, unmittelbar vor einem Brenner mit einem Brenngas in einer Mischkammer vermischt, die Mischung dem Brenner zuführt und in ein Flammrohr verbrennt, dabei in dem Flammrohr eine Temperatur von 1200 bis 1500°C, vorzugsweise von 1200 bis 1300°C einhält oder gegebenenfalls bis auf 1700°C erhöht, im Anschluß an das Flammrohr die Reaktionsabgase und das entstandene Produkt durch eine Kühlstrecke bekannter Bauart hindurchleitet und das Produkt auf bekannte Weise von den Reaktionsabgasen abtrennt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Brenngas Kohlenmonoxid verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Brenner ein System aus drei koaxialen Rohren verwendet, durch deren mittleres Rohr das verdampfte Aluminiumtrichlorid im Gemisch mit dem Brenngas geführt wird, während durch das mittlere Rohr Sauerstoff und durch das äußere Rohr weiteres Brenngas geführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Flammrohr ein Stahlrohr verwendet, welches innen mit Aluminiumoxid-Zement ausgegossen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur in dem Flammrohr mittels Nachbrennern, die jeweils aus ringförmig in dem Flammrohr angeordneten Düsen bzw. Ringdüsen bestehen, durch die zusätzliches Brenngas eingeführt wird, in dem Bereich von 1200 bis 1500°C aufrechterhält oder gegebenenfalls bis 1700°C erhöht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem Flammrohr 1 bis 4 ringförmig angeordnete Düsen oder Ringdüsen angeordnet hat.

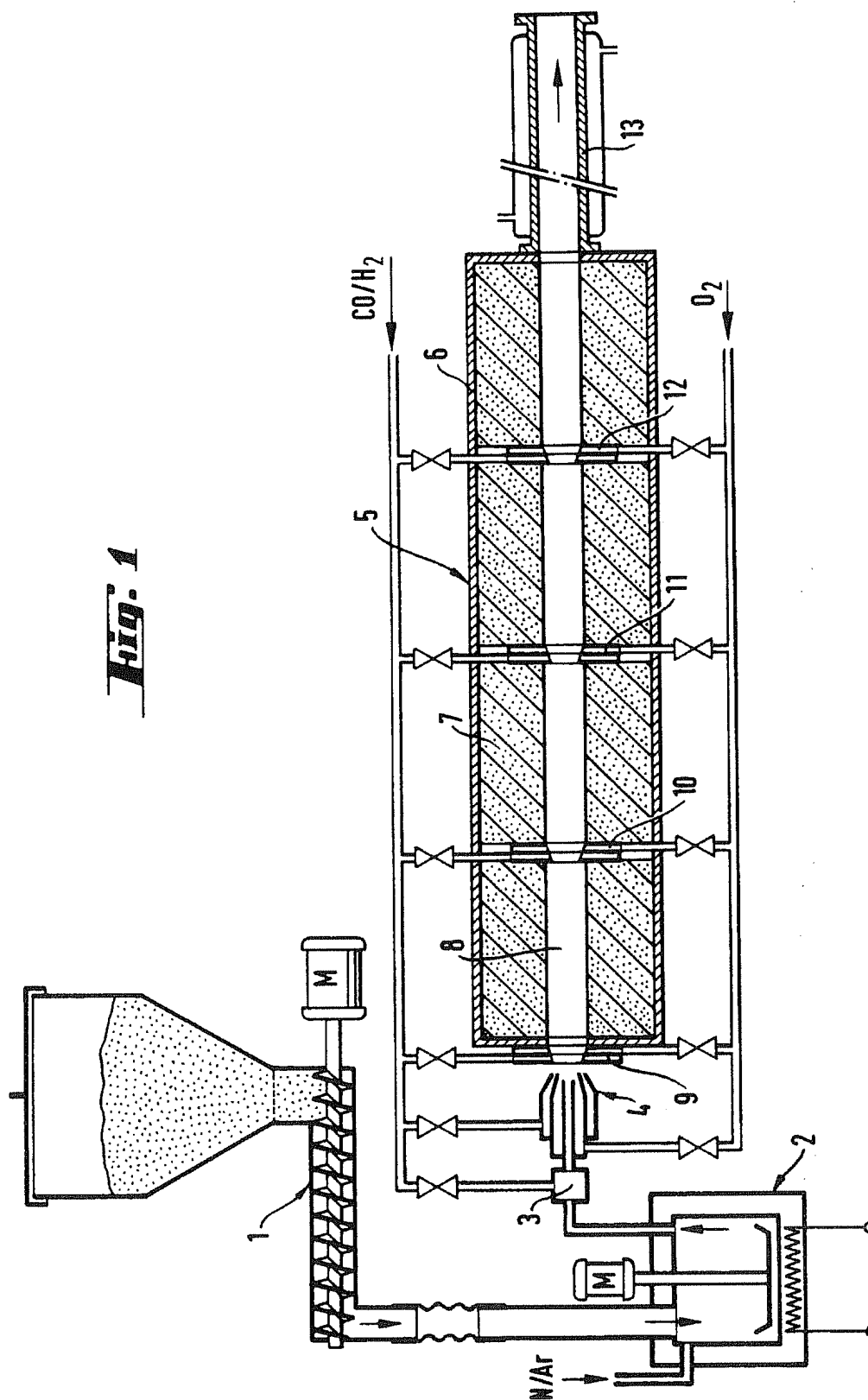
---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

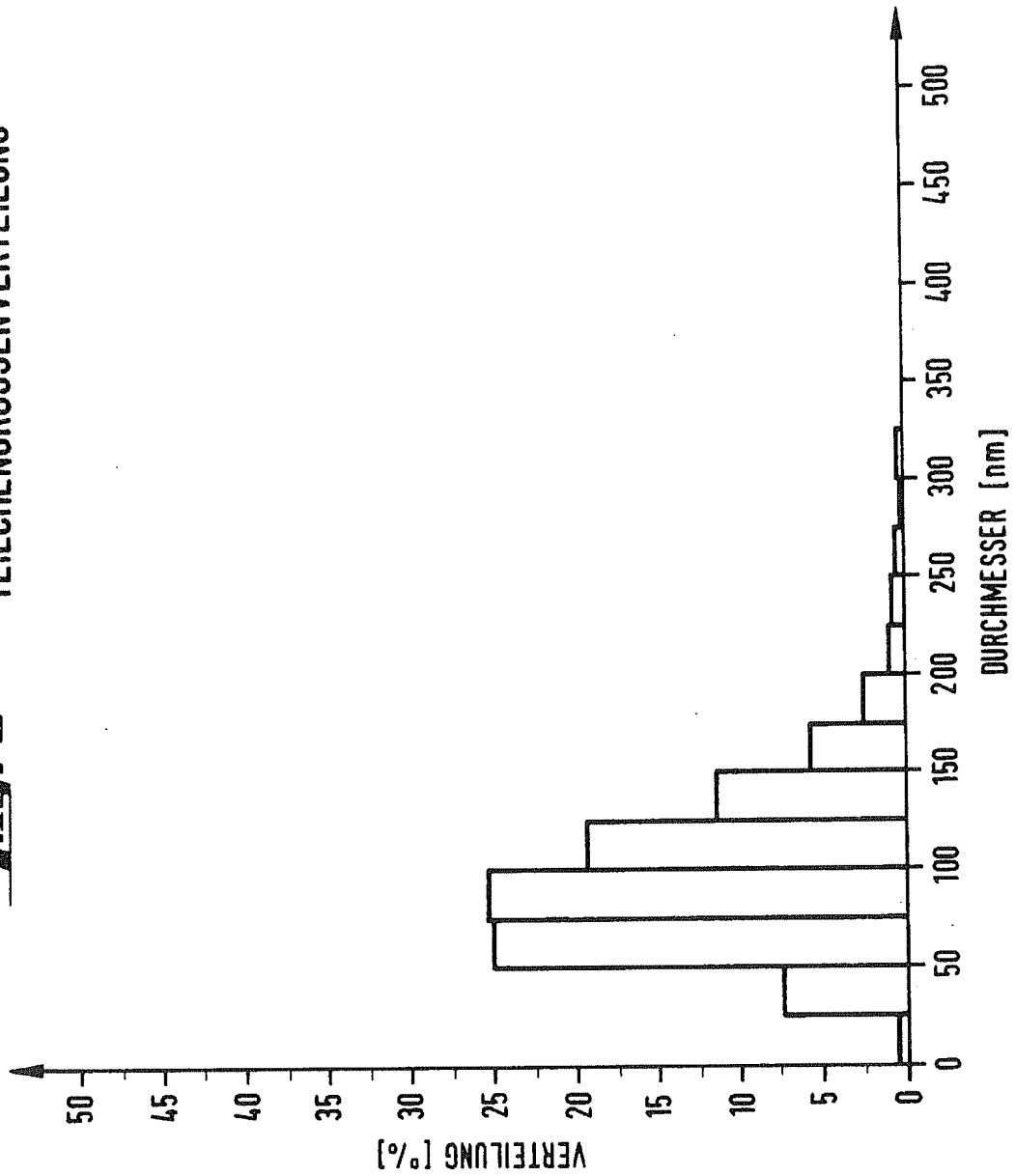
---

— Leerseite —

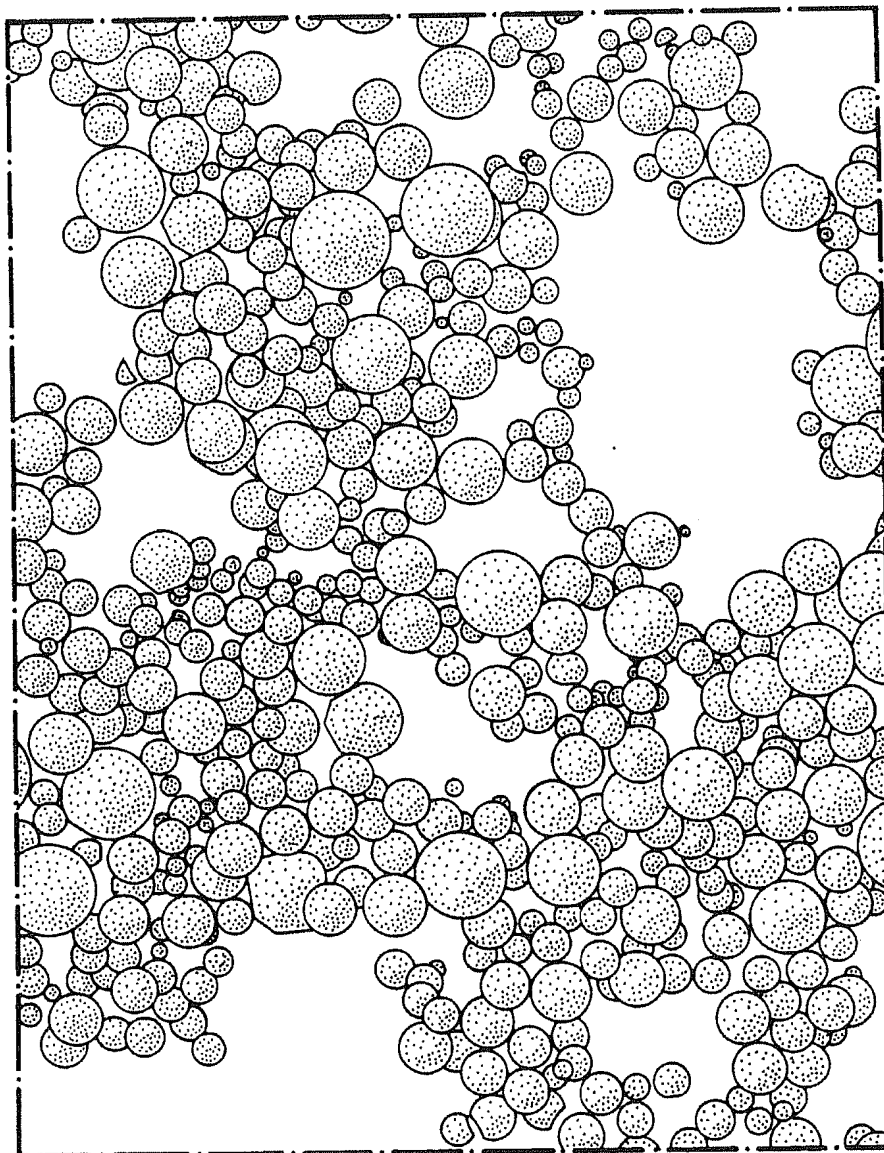
**Fig. 1**



**Fig. 2** TEILCHENGROSSENVERTEILUNG







***Fig. 3***